

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: 20520101151620

UDC \_\_\_\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

离子液体中锗在单晶电极表面的电沉积研究及量子电导测量

Electrodeposition and Quantum Conductance  
Measurement of Germanium on Single Crystal Surfaces  
in Ionic Liquids

谢旭芬

指导教师姓名: 颜佳伟 副教授

毛秉伟 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2013 年 5 月

论文答辩日期: 2013 年 6 月

学位授予日期: 2013 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2013 年 6 月

厦门大学博硕士论文摘要库

**Electrodeposition and Quantum Conductance  
Measurement of Germanium on Single Crystal Surfaces  
in Ionic Liquids**

A Dissertation Submitted for the Degree of Master of Philosophy

By

Xu-fen Xie

Supervised by

Associate Prof. Jia-Wei Yan

Prof. Bing-Wei Mao

Department of Chemistry

Xiamen University

June, 2013

# 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，  
于        年        月        日解密，解密后适用上述授权。

（        ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年        月        日

## 目录

摘要 .....	I
Abstract .....	III
第一章 绪论 .....	1
§ 1.1 纳米半导体简介 .....	1
§ 1.1.1 纳米半导体材料的特性和应用背景 .....	1
§ 1.1.2 Ge 纳米半导体的应用背景 .....	3
§ 1.1.3 Ge 纳米半导体材料制备方法 .....	3
§ 1.2 离子液体中半导体电沉积 .....	5
§ 1.2.1 离子液体简介 .....	6
§ 1.2.2 离子液体中 Ge 的电沉积 .....	7
§ 1.3 量子电导测量技术简介 .....	10
§ 1.3.1 扫描隧道显微镜裂结法 .....	12
§ 1.3.2 机械可控裂结法 .....	12
§ 1.3.3 基于跳跃接触的电化学扫描隧道显微镜裂结法 .....	13
§ 1.4 半导体量子电导研究现状 .....	15
§ 1.4.1 半导体量子电导研究现状 .....	15
§ 1.4.2 Ge 量子电导研究现状 .....	18
§ 1.5 本论文的研究目的、设想与内容 .....	20
参考文献: .....	21
第二章 实验 .....	27
§ 2.1 实验试剂与气体 .....	27
§ 2.1.1 实验试剂 .....	27
§ 2.1.2 气体 .....	27

§ 2.2 电极和电解池.....	28
§2.2.1 电极的制备与处理 .....	28
§2.2.2 电解池 .....	30
§ 2.3 仪器和实验方法.....	31
§2.3.1 电化学实验 .....	31
§2.3.2 电化学扫描隧道显微术.....	32
参考文献: .....	39
 第三章 离子液体中 Ge 在 Au(111)和 Pt(111)表面的电沉积研究.....	41
§ 3.1 Ge 在 Au(111)表面的电沉积研究 .....	41
§3.1.1 Ge 在 Au(111)表面电沉积的循环伏安研究.....	41
§3.1.2 Ge 在 Au(111)表面电沉积的现场 STM 研究 .....	44
§ 3.2 Ge 在 Pt(111)表面的电沉积研究.....	50
§3.2.1 Ge 在 Pt(111)表面电沉积的循环伏安研究 .....	51
§3.2.2 Ge 在 Pt(111)表面电沉积的现场 STM 研究 .....	53
§ 3.3 本章小结.....	57
参考文献: .....	58
 第四章 离子液体中 Ge 在 Au(111)和 Pt(111)表面纳米构筑及量子电 导测量 .....	60
§ 4.1 Ge 在 Au(111)表面纳米构筑及量子电导测量.....	60
§4.1.1 Ge 在 Au(111)表面纳米构筑.....	60
§4.1.2 Ge 在 Au(111)表面的电导测量 .....	64
§ 4.2 Ge 在 Pt(111)表面的纳米构筑及电导测量 .....	64
§4.2.1 Ge 在 Pt(111)表面的纳米构筑 .....	65
§4.2.2 Ge 在 Pt(111)表面的电导测量 .....	66
§ 4.3 本章小结.....	67
参考文献: .....	68

---

第五章 光照对 Ge 电沉积行为影响初探 .....	70
§ 5.1 红光下 Ge 在 Au(111)表面电沉积的现场 STM 研究 .....	71
§ 5.2 绿光下 Ge 在 Au(111)表面电沉积的现场 STM 研究 .....	74
§ 5.3 本章小结 .....	78
参考文献: .....	79
作者攻读硕士学位期间发表的论文 .....	80
致谢 .....	81



<b>Contents</b>	
<b>Abstract in Chinese .....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English.....</b>	<b>III</b>
 <b>Chapter 1 Introduction.....</b>	 <b>1</b>
<b>§ 1.1 Brief Introduction of Semiconductor Nanostructures .....</b>	<b>1</b>
§ 1.1.1 Properties and Application Background of Semiconductor Nanostructures .....	1
§ 1.1.2 Application Background of Ge Nanostructures .....	3
§ 1.1.3 Preparation of Ge Nanostructures .....	3
<b>§1.2 Electrodeposition of Semiconductors in Ionic Liquids .....</b>	<b>5</b>
§1.2.1 Brief Introduction about Ionic Liquids.....	6
§1.2.2 Electrodeposition of Ge in Ionic Liquids .....	7
<b>§1.3 Brief Introduction about Techniques of Quantum Conductance Measurements .....</b>	<b>10</b>
§1.3.1 STM-Break Junction .....	12
§1.3.2 Mechanical Controlled Break Junction .....	12
§1.3.3 Electrochemical STM Break Junction Based on Jump-to-contact Mechanism .....	13
<b>§1.4 The present research status of Semiconductor Quantum Conductance. ....</b>	<b>15</b>
§1.4.1 The present research status of Semiconductor Quantum Conductance .....	15
§1.4.2 The present research status of Ge Quantum Conductance .....	18
<b>§1.5 Objectives of This Thesis .....</b>	<b>20</b>
<b>References.....</b>	<b>21</b>
 <b>Chapter 2 Experimental Section .....</b>	 <b>27</b>
<b>§2.1 Reagents and Gas.....</b>	<b>27</b>
§ 2.1.1 Reagents .....	27
§ 2.1.2 Gas.....	27
<b>§2.2 Electrodes and Electrochemical Cells.....</b>	<b>28</b>
§2.2.1 Preparation of electrodes .....	28
§2.2.2 Electrochemical Cells.....	30

---

§2.3 Instruments and expriments.....	31
§2.3.1 Electrochemical expriments .....	31
§2.3.2 Electrochemical STM.....	32
References.....	39
 <b>Chapter 3 Electrodeposition of Ge on Au(111) and Pt(111) Surfaces in Ionic Liquids.....</b>	
§3.1 Electrodeposition of Ge on Au(111) Surfaces .....	41
§3.1.1 The CV Characterization.....	41
§3.1.2 In-situ STM Study .....	44
§3.2 Electrodepositon of Ge on Pt(111) Surfaces.....	50
§3.2.1 The CV Characterization.....	51
§3.2.2 In-situ STM Study .....	53
§3.3 Summary .....	57
References.....	58
 <b>Chapter 4 Nanostructuring and Quantum Conductance Measure- ments of Ge on Au(111) and Pt(111) Surfaces.....</b>	
§4.1 Nanostructuring and Quantum Conductance Measurements of Ge on Au(111) Surfaces.....	61
§4.1.1 Nanostructuring of Ge on Au(111) Surfaces.....	61
§4.1.2 Quantum Conductance Measurements of Ge on Au(111) Surfaces ..	64
§4.2 Nanostructuring and Quantum Conductance Measurements of Ge on Pt(111) Surfaces .....	64
§4.2.1 Nanostruturing of Ge on Pt(111) Surfaces .....	65
§4.2.2 Quantum Conductance Measurements of Ge on Pt(111) Surfaces ...	66
§4.3 Summary .....	67
References.....	68
 <b>Chapter 5 The Influence of Illumination on Electrodeposition of Ge .</b>	
.....	70

---

§5.1 In-situ STM study of Ge Electrodeposition on Au(111) Surfaces under Red Light .....	71
§5.2 In-situ STM study of Ge Electrodeposition on Au(111) Surfaces under Green Light. ....	74
§5.3 Summary .....	78
References.....	79
 Publications During Master Study .....	 80
Acknowledgements .....	81

## 摘 要

块体的 Ge 是间接带隙半导体，其光学带隙宽度较小、发光效率低，且发光峰位于近红外，从而限制了 Ge 材料在光学器件上的应用。而纳米尺寸的 Ge 是直接带隙半导体，在光学和电学方面表现出特别的物理化学性质。与 Si 相比，Ge 具有 0.67 eV 的窄带隙、电子和空穴的有效质量小、载流子迁移率高，故 Ge 更适合用于发光器件、存储器件和光电探测器件。因此，Ge 纳米结构的制备和性质研究受到了人们的广泛关注。目前，文献工作中已制备了 Ge 的多种纳米结构，并对其形貌、结构、光学和电学特性进行研究。然而，要将 Ge 的纳米结构应用到纳米电子学和纳米光电子学器件中还需了解其量子输运性质。同时，Ge 原子线的构建及其量子输运性质研究也是纳电子学领域的重要研究内容。目前对 Ge 量子电导的研究多使用传统 STM-BJ 法进行异质机械裂结构建金属-半导体量子点接触，其断裂情况复杂结果难以分析。而基于跳跃接触（jump-to-contact）的电化学扫描隧道显微术裂结法（ECSTM-BJ）可保证每次提拉都发生同质断裂，从而获得能直接体现 Ge 原子线的量子输运性质的测量结果。

本论文利用基于跳跃接触的电化学扫描隧道显微镜裂结法，以离子液体为溶剂在 Au(111)和 Pt(111)表面构建 Ge 原子线并进行量子电导测量。主要研究内容和结论如下：

- 1、利用电化学循环伏安技术和现场 STM 技术，研究了离子液体 BMIPF<sub>6</sub> 中 Ge 在 Au(111)和 Pt(111)表面的电化学沉积过程，探讨了不同基底上 Ge 的电沉积行为。研究表明，Ge 在 Au(111)和 Pt(111)表面的电沉积行为基本一致，包含四价 Ge 还原为二价 Ge，两层欠电位沉积，以及 Ge 的本体沉积等过程。第一层欠电位沉积 Ge 形成带有缝隙的膜状亚单层结构，第二层欠电位沉积 Ge 形成分立的点状结构。上述电沉积研究为 Ge 量子电导的测量提供了电位选择的基础。

- 2、利用基于“jump-to-contact”的电化学 STM 裂结法实现了半导体的纳米构筑，在 Au(111)和 Pt(111)表面得到了 Ge 的纳米团簇阵列，并测量了该过程中构建的 Ge 原子线的量子电导。在低电导区 Au(111)和 Pt(111)表面得到的电导曲

线都倾向于在  $0.025$ 、 $0.05 G_0$  处出现台阶，同时电导统计图显示 Ge 的量子电导也都集中分布在  $0.02 G_0$  到  $0.15 G_0$  之间。这表明用本实验方法构建 Ge 原子线时发生的是 Ge 的同质断裂，统计数据体现的是 Ge 的量子输运性质，没有受到基底材料的影响。在较高的电导区间内，观察到了半导体量子电导研究中普遍存在的  $0.5 G_0$  处的电导台阶。

3、初步研究了光照对 Ge 电沉积行为的影响。与无光照条件下的电沉积过程相比，在波长为  $650 \text{ nm}$  的红光照射下，Ge 在 Au(111) 表面的起始沉积电位正移了  $60 \text{ mV}$ ，第二层欠电位沉积成长过程明显加快，第一层欠电位沉积的溶出过程伴随着 Au(111) 表面的严重刻蚀；在波长为  $532 \text{ nm}$  的绿光照射下，Au(111) 表面刻蚀发生在第一层欠电位沉积基本完全溶解之后，且程度轻于红光下 Au(111) 的刻蚀。发生上述刻蚀现象的可能原因是光照下沉积 Ge 与 Au(111) 表面有较强的相互作用。红光和绿光下 Au(111) 表面发生刻蚀的时间和程度不同可能揭示着不同波长的光对 Ge 电沉积行为有不同的影响。

**关键词：**Ge，量子电导，电化学 STM，离子液体

## Abstract

Bulk Ge is an indirect gap semiconductor, which has the properties of small optical band gap, low luminous efficiency, luminescence peak located at near-infrared. These properties limit the applications of bulk Ge materials in optical devices. Ge nanocrystallites are direct gap semiconductors, which have unique optical and electrical properties. The advantages of higher mobility of carriers and smaller effective mass of electrons and holes over Si make Ge more suitable for electronic and optoelectronic devices. Therefore, much attention has been paid to the preparation of Ge nanostructures and their properties. So far, various Germanium nanostructures have been prepared by several means, while their morphology, structure, optical and electric properties have been studied. However, the quantum conductance of nanostructured Ge is not well understood, which is a key property and important for designing the nanodevices. Meanwhile the construction of atomic-sized Ge nanowires and their quantum transport property are an important content in the field of nanoelectronics. In recent years, researches on quantum conductance of Ge have been carried out by means of STM-BJ, in which the heterojunctions between semiconductor and metal have been constructed and the conductance of nanowires formed before the breakage of the heterojunctions has been investigated. However uncertain breakages (homogeneous or heterogeneous) make it difficult to interpret the results. The technique of electrochemical STM-BJ based on “jump-to-contact” mechanism (ECSTM-BJ) can successfully realize the process of heterogeneous contact and homogeneous breakage.

In this thesis, we investigate quantum conductance of Ge by means of electrochemical STM-BJ based on “jump-to-contact” mechanism. Germanium nanowires between Pt/Ir tip and Au(111) or Pt(111) surfaces are fabricated for quantum conductance measurements in ionic liquids. Detailed research contents and main conclusions are as follows:

1. The electrodeposition of Ge in BMIPF<sub>6</sub> ionic liquid on Au(111) and Pt(111) surfaces have been investigated by CV and in-situ STM. The first reduction peak of CV may cover the transformation of Ge<sup>4+</sup> to Ge<sup>2+</sup> and the UPD of Ge. Two UPD layers of Ge form on Au(111) and Pt(111) surfaces. The

first UPD layer is a film-like sub-monolayer with some cracks. The second UPD layer distributes on the first layer, which consists of some small Ge clusters. The above results can provide important information for selecting potentials for quantum conductance measurements of Ge.

2. The nanostructuring of Ge has been realized by ECSTM-BJ. The cluster arrays of Ge have been fabricated on Au(111) and Pt(111) surfaces. The conductance curves tend to exhibit plateaus at 0.025 and 0.05  $G_0$ . The conductance histograms show that the conductance of Ge nanowires is confined between 0.02  $G_0$  and 0.15  $G_0$ . These results suggest that the quantum conductance of Ge is free from the influence of substrate materials and the measurement results do reflect the quantum transport properties of Ge. In high conductance region, the conductance plateaus close to integer multiples of 0.5  $G_0$  can be observed, which is consistent with the known facts in the field of quantum conductance of semiconductors.

3. The influence of illumination on the behaviors of Ge electrodeposition has been investigated preliminarily. Compared with the behaviors of Ge electrodeposition without illumination, the onset potential of Ge deposition under red light with wavelength of 650 nm shifts 60 mV positively and the growth of the second UPD layer is faster. Au(111) surfaces have been etched seriously during the dissolution of the first UPD layer. Au(111) surfaces have also been etched after the dissolution of the first UPD layer under green light with wavelength of 532 nm, but it is not as serious as that being illuminated under red light. The etching should originate from the strong interaction between deposited Ge and Au(111) under illumination.

**Keywords:** Ge, quantum conductance, ECSTM, ionic liquids

## 第一章 绪论

### § 1.1 纳米半导体简介

#### § 1.1.1 纳米半导体材料的特性和应用背景

纳米半导体材料也称为半导体低维结构材料或量子工程材料，通常是指除三维块体材料外的二维半导体超晶格、量子阱材料，一维半导体量子线和零维半导体量子点材料<sup>[1]</sup>。纳米材料具有明显不同于块体材料的独特性质，如表面效应、体积效应、量子尺寸效应、量子隧穿效应、库仑阻塞效应等。这些特性使得纳米半导体材料具有常规半导体所没有的光学特性、光电转换特性、电学特性和化学特性<sup>[2]</sup>。

##### 1、光学特性<sup>[3-5]</sup>

纳米材料的表面效应和量子尺寸效应使纳米半导体材料具有同质块体材料所没有的光学特性。主要表现为：

##### (1) 蓝移和红移现象

与块体材料相比，纳米半导体材料的吸收光谱发生蓝移现象。对纳米半导体材料的吸收光谱发生蓝移的解释如下：一种是量子尺寸效应。当半导体纳米结构的尺寸与其激子波尔半径相当时，其有效带隙增加，从而使其吸收光谱和光致发光谱发生蓝移。例如，块体 Si 和 Ge 是间接带隙半导体，其发光效率低。但当其尺寸减小到纳米级时会变成直接带隙半导体，且随着结构尺寸的减小发光强度增强，发光光谱蓝移，出现明显的可见光。

而当纳米半导体表面经过化学修饰后，周围的介质会影响其光学性质，表现为吸收光谱和光致发光谱发生红移。在某些情况下，当纳米材料的粒径小到纳米级时，会观察到光吸收谱呈现红移现象。

##### (2) 宽频带强吸收

纳米结构大的比表面积使其平均配位数下降、不饱和键与悬挂键增多，从而使其没有一个单一的、最优的键振动模，而存在一个较宽的键振动模分布。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库